



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63074911 A**(43) Date of publication of application: **05.04.88**

(51) Int. Cl.

C01B 33/141
B24B 37/00
// C09K 3/14

(21) Application number: **61221569**(22) Date of filing: **19.09.86**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **SHIMZU TAKAAKI**
OCHIKA TOSHIHIRO

(54) **PRODUCTION OF FINE SPHERICAL SILICA**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce fine spherical silica particles having high purity and uniform particle size, by hydrolyzing an alkoxysilane at a specific reaction temperature in the presence of a specific amount of an alkaline catalyst based on the alkoxysilane in a water-alcohol mixture having a specific water concentration.

CONSTITUTION: Fine spherical silica particles are

produced by introducing an alkoxysilane as a raw material into a mixture of water and an alcohol containing an alkaline catalyst and hydrolyzing the alkoxysilane. In the above process, the molar ratio of the alkaline catalyst to the alkoxysilane is 0.5W10 and the concentration of water in the water-alcohol mixture is 5W20mol/l. The hydrolysis is carried out at 30°C. Fine spherical silica particles having diameter of about 21nm can be produced in high productivity. The produced silica is suitable as an abrasive for semiconductor water.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-74911

⑮ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)4月5日
C 01 B 33/14 7918-4G
B 24 B 37/00 H-8308-3C
// C 09 K 3/14 X-6683-4H 審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 微細球状シリカの製造法

⑯ 特 願 昭61-221569

⑰ 出 願 昭61(1986)9月19日

⑱ 発 明 者 清水 孝 明 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑲ 発 明 者 尾 近 敏 博 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

明 細 書

1. 発明の名称

微細球状シリカの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリ性触媒を含有する水-アルコール混合溶液中においてアルコキシシランを加水分解する工程を有する微細球状シリカの製造法において、

前記アルカリ性触媒の量が使用されるアルコキシシランに対しモル比で0.5~10であり、前記水-アルコール混合溶液中の水の濃度が5~20mol/lであり、前記加水分解の反応温度が30℃以上であることを特徴とする微細球状シリカの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、微細球状シリカの製造法に関し、特に、粒径100nm以下で不純物含有量が極めて少ない微細球状シリカの製造法に関する。

(従来技術)

従来、微細球状シリカの製法としては、

① SiCl_4 、 CH_3SiCl_3 、 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等のシラン化合物の火災加水分解あるいは燃焼酸化による方法、

② ケイ酸ソーダ水溶液をイオン交換することで超微粒コロイダルシリカを合成し、その後オストワルド成長させる方法、および

③ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等のアルコキシシランを酸あるいはアルカリの触媒の存在下、水-アルコール混合溶液中、常温で湿式加水分解する方法 (Journal of Colloid and Interface Science, 26, 62~69('68), 日本化学会誌(9) 1503~1505('81), 鹿児島大学工学部研究報告(24) 115~122('82)及び同誌(26) 53~59('84)) が知られている。

しかし、①の方法でつくられるシリカの粒径は200~500nmと、②の方法でつくられるシリカに比べ10倍以上大きい。又、気相合成法であるので、シリカの捕収効率が高々50%位と低く、生産性が低い。その上、火災中での粒子同士の会合が生じ、粒径のそろった粒子が各々遊離して存在する所謂

特開昭63-74911(2)

単分散球状シリカが得られ難い。②の方法では、水中に単分散した状態で粒径が10~20nmの極めて微細なシリカが得られる。しかし、ケイ酸ソーダを原料とするために、H型のイオン交換樹脂を用いたり、又粒径1nm以下の核となるケイ酸から10nmまでの粒子成長を行なうなど製法が繁雑で生産性が低い。最終的に得られるシリカの形態としては水に単分散したものとなるが、その中には原料ケイ酸ソーダからのNaや途中の工程でpH調整用に加える酸根のClやSO₄、その他Alなどが不純物として10~1000ppm含まれることは避け難く、電子材料の用途には満足できるものではない。例えば、この製法で得られるコロイダルシリカの一用途に、従来より半導体用のシリコンウェハあるいはGaAs、GdGaガーネット等の化合物半導体ウェハの研磨剤があるが、集積化が進むにつれてコロイダルシリカ中のNa等の金属やCl分等がウェハを汚染し、素子特性に悪影響を及ぼす事が明らかとなってきた。

これらの①及び②の製法に対し③の製法は、②

と同様に単分散性の高い微細球状シリカをコロイダルシリカとして得る方法であるが、原料、溶媒として極く微量の金属しか含まない高品質物質を使用でき、触媒としてHClやNH₃のような揮発性物質を使用できるので、原料等に由来する不純物が極めて少なく、また湿式加水分解の操作、装置は簡単で、生産性も高く、優れた製法である。又、この製法の特徴として、得られたシリカは多孔質な構造となる。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、コロイダルシリカを半導体ウェハの研磨剤に使用する場合、前述のように不純物含有量が少ないことのほかに粒径が100nm以下、好ましくは50nm以下であることが求められる。ところが、前記の③の製法により得られるコロイダルシリカの粒径は200nm以上と大きいので、所要の研磨面を得ることができないという問題がある。

そこで、本発明の目的は、不純物含有量が極めて少なく、粒径が100nm以下である単分散性の高い微細球状シリカを高い生産性で製造することが

できる製法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記従来技術の問題点を解決するものとして、

アルカリ性触媒を含有する水-アルコール混合溶液中においてアルコキシシランを加水分解する工程を有する微細球状シリカの製造法において、

前記アルカリ性触媒の量が使用されるアルコキシシランに対しモル比で0.5~10であり、前記水-アルコール混合溶液中の水の濃度が5~20mol/lであり、前記加水分解の反応温度が30℃以上であることを特徴とする微細球状シリカの製造法を提供するものである。

本発明の方法におけるアルコキシシランの加水分解は、通常、前記のアルカリ性触媒を含有する水-アルコール混合溶液に、原料であるアルコキシシランを導入することにより実施される。

本発明に原料として用いられるアルコキシシランとしては、

一般式：



(式中、Rは、同一でも異なってもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基であり；xは1~4の整数である。)

で表わされるものが挙げられる。前記一般式において、x=1~3のアルコキシシランは加水分解時の反応性が高く、又H₂ガスを発生するため危険性が高いのでx=4が好ましい。x=4のテトラアルコキシシランではアルキル基の炭素原子数が増すにつれて生成するシリカの粒径が大きくなるため、100nm以下、特に50nm以下の球状シリカをつくるには、アルキル基がメチル又はエチルであるものが好適である。

アルコキシシランを水-アルコール混合溶媒に導入する際には、そのままあるいは適当なアルコール溶液として、例えば滴下すればよいが、粒径の揃った球状シリカを得る点において、希釈してアルコール溶液として用いることが望ましい。その際のアルコールは、水-アルコール混合溶液に用いるものと同一でも異なってもよい。

特開昭63-74911(3)

アルコキシシランの使用量は、全反応液に対して、即ちアルカリ性触媒を含有する水-アルコール溶液と導入されるアルコキシシラン（溶液として導入される場合には溶媒を含む溶液として）との合計量に対して $0.1 \sim 5 \text{ mol/l}$ が好ましく、特に $0.2 \sim 1 \text{ mol/l}$ が好ましい。使用量が 0.1 mol/l と少ないと反応溶液中におけるアルコキシシランの濃度が低いため生成するシリカ粒子の粒径が減少するが、過大な反応容積を必要とし生産性が低く、経済性に劣る。使用量が 5 mol/l を超えると反応溶液中の濃度が高すぎるために粒子同士の会合が生じ易く、分散性が低下し、時には沈殿となってシリカが分相することがある。

本発明に用いられる水-アルコール溶液のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール等の鎖状アルコールが使えるが、炭素原子数が増加するにつれて生成するシリカの粒径が大きくなり、かつ水に対する溶解度が減少する結果、 100 nm 以下特に 50 nm 以下でかつ粒径の揃っ

た単分散性の高い球状シリカをつくるのが次第に困難になる。また、水分散のコロイダルシリカを得る目的の場合には、後にアルコールを蒸発除去する必要があるため沸点が低い方が好ましい。したがって、メタノール、エタノールが好適である。

一方、水-アルコール混合溶液中の水の濃度は、 $5 \sim 20 \text{ mol/l}$ であり、好ましくは $8 \sim 15 \text{ mol/l}$ である。 5 mol/l 未満では加水分解反応速度が遅く、 20 mol/l を超えると、微細球状シリカとなる過程でアルコキシシランの加水分解によって生じる中間生成物であるケイ酸オリゴマーの溶解性が低下し、分散性が低下し沈降性シリカが生成する。なお、使用される水の量は、アルコキシシランの加水分解に必要な理論量（化学量論的量）の 1.2 倍以上であることが好ましく、例えばテトラアルコキシシランを用いる場合には、必要な水の理論量はテトラアルコキシシランの 2 倍モル量であるが、 2.5 倍モル量用いることが望ましい。水の量が理論量の 1.2 倍未満では完全、迅速な加水分解は困

難である。

本発明に用いられるアルカリ性触媒としては、例えば、アンモニア、あるいはモノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン（ここで、アルキルは、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル等）などのアルキルアミンが使用可能だが、アルキルアミンでは加水分解反応速度が遅く、濃度によっては凝集剤としてシリカ粒子の会合を促進する働きもあるので、反応性に優れ、その様な作用を持たず、かつ揮発性が最も高く後で除去し易いアンモニアが最適である。このアルカリ性触媒の使用量は、用いられるアルコキシシランに対しモル比で $0.5 \sim 10$ であり、好ましくは $1 \sim 5$ である。このモル比が 0.5 未満では、シリカが極く微細な粒子として分散し、安定に存在し得るに必要な電荷を粒子表面に付与することが出来ず、反応中或いは反応後しばらくして粒子同士が会合しゲル化してしまう。このモル比が 10 を超えると、後述のように反応温度を 30°C 以上に制御しても生成シリカ粒子の微細化が困難で、粒径

100 nm 以下の単分散球状シリカは得られない。

本発明の方法では、アルコキシシランの加水分解（及び、それに随伴してほぼ同時に進行する生成シラノール等の縮合）の反応温度が 30°C 以上に制御され、好ましくは $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $35 \sim 45^\circ\text{C}$ で行なわれる。反応温度が 30°C 未満では得られるシリカは粒径が 100 nm を超える粒子となる。本発明の方法では、反応温度の調節により得られる単分散性の高い微細球状シリカの粒径を制御することができ、反応温度を高くすると粒径は小さくなる。一般に、 50°C を超えると粒径が 10 nm 以下の超微粒子となり、半導体ウエハ研磨剤の用途には不適当になる。このように、用途に応じて粒径の制御が可能である。なお、得られるシリカ微粒子の粒径には、前記のアルカリ性触媒の量や水の使用量等も関係するので、一定の粒径を保つためには、これらの因子とともに温度の調節が必要である。即ち、アルカリの使用量を高（低）めた場合には高（低）温側に、水の使用量を高（低）めた場合には低（高）温側にシフトしなければな

特開昭63-74911(4)

らない。粒径は、温度に敏感なので温度制御を厳密に行なう必要がある。

本発明の方法は、30℃以上の一定温度に保たれ、充分に攪拌されているアルカリ性触媒を含有する水-アルコール混合溶液中にアルコキシシラン又はそれとアルコールとの混合液を徐々に導入することで行なわれる。その際、充分に高い剪断力を持った攪拌が分散性の良好な粒子をつくるので望ましい。攪拌が不足すると、沈降性即ち粒子が凝析したシリカとなる。又、水-アルコール混合液を開放系としておいたのでは、30℃以上の温度となっているので、アルコール、アルカリ性触媒が揮発し、それらの濃度が時々刻々と変化してしまうので、シリカ粒子の再現性のある製造が不可能である。したがって、水-アルコール混合溶液を密閉系として行なうことが望ましい。加水分解温度が高いのでシリカが最終粒子径となるのに必要な時間は数分と短い、アルコキシシラン導入終了後15~30分位の間は温度と攪拌をそのままとしておくことが望ましい。

段階で停止する事が出来ず、結局は200nm以上の粒子にまで成長するに任せるままであった。しかし、本発明の方法は加水分解及び縮合反応の温度を30℃以上にすると100nm以下の単分散球状シリカが得られた。反応温度の上昇は、加水分解反応、縮合反応の速度を増加させる以上にシリカ粒子表面への NH_4^+ 等の陽イオンの配位速度を増加させ、縮合度の低い状態、即ち粒径の極めて小さい状態で粒子をイオンの安定化してしまい、それ以上の径の成長を停止する作用を持つ。それ故温度を変化させる事によって任意の大きさのシリカ粒子が得られるものと考えられる。

〔実施例〕

次に本発明の方法を実施例により具体的に説明する。

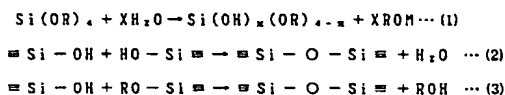
実施例1

水36.3cc、メタノール118.2cc及び28重量%アンモニア水10.7ccを、滴下ロート、温度計、タービン攪拌翼のついた500ccガラス製フラスコに入れ、密閉系とし、ウォーターバス温度を調節し、

以上説明した加水分解及び縮合反応の結果、微細球状シリカはコロイダルシリカとして得られる。水分散のコロイダルシリカとするためには、減圧蒸留等の方法により溶媒として用いられたアルコールを除去すればよい。また、水、アルコールを除去して乾燥した粉末状のシリカを得ることもできる。

〔作用〕

アルコキシシランのシリカ粒子への加水分解機構は、下記(1)式で生成した加水分解モノマーが式(2)又は(3)で示されるように、そのシラノール基同士あるいはシラノール基とアルコキシ基とが縮合する事で、オリゴマー-ポリマー-極微細粒子と次第に分子量(縮合度)を高め、最終的に電子顕微鏡でとらえ得る大きさのシリカ粒子となることである。



従来技術(前記製法④)ではこの成長を任意の

攪拌しながら40℃に保った。この溶液中の水濃度は12.2mol/lであった。滴下ロートより、テトラメトキシシラン15.2gとメタノール20ccとの混合液をフラスコ内の温度を40±0.2℃に保ち、微しく攪拌しながら、30分にわたり滴下した。滴下が進むにつれてフラスコ中の溶液が徐々に白く濁り始めていく様子が窺えた。滴下終了後20分間温度と攪拌をそのままに保った後、水冷し、攪拌を止めた。フラスコ中の溶液は薄く白く濁っているものの透けて見える程度であった。尚、この時のテトラメトキシシランの全反応溶液に対する量は、0.5mol/lで、アンモニア(NH_3)のテトラメトキシシランに対するモル比は1.59であった。

次にこのシリカゾル液を100Torrで、最終液温度が51℃になる迄減圧蒸留し、アンモニア、メタノールを除去した。この濃縮液のpHは8.0で、凝析したシリカ分は全く観察されず、極めて均一で、若干白く濁っているものの透明度は保有していた。濁度法でこのシリカ粒径を測ったところ25nmであり、電子顕微鏡により添付の第1図に示す

BEST AVAILABLE COPY

特開昭63-74911(5)

写真(×50000)の通り単分散性の高い球状粒子であった。又、その中の金属不純物をICP発光分光法で測定し、陰イオンをイオンクロマトグラフィーで測定した結果は、第1表の通りであった。比較例として、市販のコロイダルシリカ(商品SSS、日産化学製)について同様の測定を行った結果を併せ示す。

第 1 表

	実施例 1	比較例
Fe	<0.01ppm	5.5ppm
Al	<0.01 "	203 "
Na	0.05 "	830 "
Cl	0 "	5.2 "
SO ₄ ²⁻	0.9 "	4.7 "

実施例 2 ~ 4

反応温度を、それぞれ35、38、43℃とした以外は実施例1と同じ装置手順でコロイダルシリカをつくり、その粒径を調べたところ、第2表に示す結果を得た。

第 2 表

	実施例 2	実施例 3	実施例 4
温度(℃)	35	38	43
粒径(nm)	63	42	17

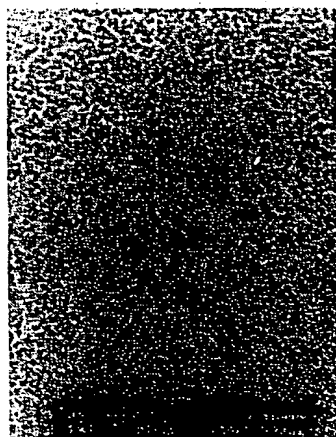
(発明の効果)

本発明の製造方法によると、不純物が極めて少ない粒径100nm以下の単分散性の高い微細球状シリカを高い生産性で製造することができる。得られるシリカの粒径の制御が容易であり、粒径50nm以下のものも容易に製造することができる。このシリカは、シリコンウェハ等の半導体ウェハの研磨剤として好適であり、研磨時にウェハの汚染が防止される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られたシリカ粒子の電子顕微鏡写真(50,000倍)である。

代 理 人 弁理士 岩見谷 同志



第 1 図

BEST AVAILABLE COPY